

17.12.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

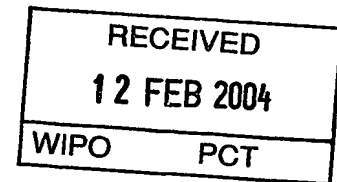
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年 1 2 月 1 9 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 3 6 8 0 2 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 2 - 3 6 8 0 2 9 ]

出 願 人            コニカミノルタホールディングス株式会社  
Applicant(s):

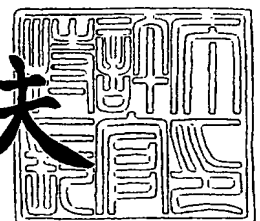
**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



2 0 0 4 年   1 月 2 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2537030

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/01  
B41M 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

【氏名】 仲島 厚志

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性媒体中に少なくとも色材、紫外線重合性物質、光重合開始剤を含有する紫外線硬化性インクを用いて、基材にインクジェットにて記録する記録方法において、該インクが該基材に着弾してから、該基材に対する該インクのプリストウ法による液体転移量が $20\text{ ml/mm}^2$ 未満となる接触時間内に紫外線を照射することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項2】 プリストウ法による基材とインクの接触時間が2秒のときの液体転移量が $20\text{ ml/mm}^2$ 以上であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録方法。

【請求項3】 紫外線硬化後に、水性媒体を除去する工程を備えたことを特徴とする請求項1又は2記載のインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は紫外線を照射することによって、反応・硬化可能な紫外線硬化性インクを用いるインクジェット記録方式により画像を形成し、定着する画像形成方法に関するものである。特に、水性媒体からなる紫外線硬化性インクを使用し、高品位の画像を得ることが出来るインクジェット記録方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、特別なインク受像層を持たない基材に対しても記録出来るインクジェット記録方式として、UV硬化型インクを用いるUVIJ記録方式が開発され、現在、その改良が盛んに行われている。

【0003】

UV硬化型インクは、非硬化性の溶剤を殆ど含まない無溶剤型のUVインクと、水性媒体などに光重合性の組成物を溶解あるいは分散した水性UVインクとに大別される。

## 【0004】

無溶剤型のUVインクは、紫外線照射のみでインクを硬化、乾燥できることから高速記録に適することや、VOCなど有害物質の発生がない等の利点があり、既に実用化されている。

## 【0005】

しかしながら、無溶剤型のUVインクは硬化後の体積収縮がないため、記録基材上でインクが盛り上がったままの状態に固着され、凹凸感が生じてしまう。UV照射のタイミングやインク物性の改良でインクをレベリングさせることで、ある程度の凹凸感は解消されるが、その場合でもドット間の滲みや過度の光沢により一般の印刷と質感が異なってしまうという問題がある。

## 【0006】

一方、水性媒体を用いた水性UVインクは水性溶媒にて希釈されているため、無溶剤型のUVインクに比べ、高粘度の重合性化合物が使える、UV硬化後に水性媒体を揮発させることで、インク体積を減少させて基材上の質感を向上できる、サーマルタイプのインクジェット記録方式を利用できるといった特徴がある。

## 【0007】

しかし、対象となる基材に水性媒体の吸収性が乏しいと、ドット間の滲みや、UV硬化時のインク膜物性が弱いものとなるとともに、後工程で行う水性媒体の乾燥に過大な負荷が生じる。逆に水性媒体の吸収性が大き過ぎると、インクおよびインクに含まれる重合性化合物が基材の深部まで浸透してしまい、十分な画像濃度が得られない、また、紫外線が基材の深部まで届かずに、硬化不良を起こしてしまう。さらに硬化不良は、刺激性のモノマーが残留することを意味し、安全上の問題となる。

## 【0008】

上記の如きUVインクジェット記録方式の特徴、課題などは、例えば、色材、75、(8)、394～400(2002)「UVインクジェット技術の展望」に概説されている。

## 【0009】

いずれにしろ水性UVインクは、インク体積を減少できることから、無溶剤U

Vインクより凹凸感の少ない画像が得られる利点があるものの、その利点を生かして性能を発揮するためには、基材との相性を鑑みて、何らかの工夫が必要であり、それなくして実用化は困難である。

#### 【0010】

特開 2000-117960号公報には、水性UVインクを用い、高濃度で、光沢、彩度の良好な画像を得る為に、インク吸収性の無い基材もしくはインク吸収性の乏しい基材に対して、基材に対するインク液の接触角を $\leq 60$ 度とする印刷方法が提案されている。

#### 【0011】

しかしながら、上記文献では、インク着弾後数秒以上経過しての紫外線照射例が示されており、インク液滴の混合による滲みが問題となる。又、基材にインク吸収性が乏しいもののみを使用しなければならないため、溶媒成分除去の乾燥負荷が非常に大きいという課題を有している。

#### 【0012】

##### 【特許文献1】

特開 2002-117960号公報

#### 【0013】

##### 【非特許文献1】

色材、75、(8)、394~400 (2002)

「UVインクジェット技術の展望」

#### 【0014】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、水性媒体からなるUV硬化インクと、水性媒体吸収性の基材を用いているにかかわらず、画像滲みや硬化不良、乾燥負荷が改善されたインクジェット記録方法を提供することを目的とする。

#### 【0015】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、鋭意検討した結果、本発明の目的は下記構成を採ることにより達成出来ることを見出した。

## 【0016】

〔1〕 水性媒体中に少なくとも色材、紫外線重合性物質、光重合開始剤を含有する紫外線硬化性インクを用いて、基材にインクジェットにて記録する記録方法において、該インクが該基材に着弾してから、該基材に対する該インクのプリストウ法による液体転移量が  $20 \text{ ml/mm}^2$  未満となる接触時間内に紫外線を照射することを特徴とするインクジェット記録方法。

## 【0017】

〔2〕 プリストウ法による基材とインクの接触時間が2秒のときの液体転移量が  $20 \text{ ml/mm}^2$  以上であることを特徴とする〔1〕記載のインクジェット記録方法。

## 【0018】

〔3〕 紫外線硬化後に、水性媒体を除去する工程を備えたことを特徴とする〔1〕又は〔2〕記載のインクジェット記録方法。

## 【0019】

即ち、〔1〕に規定する構成のごとくすることにより、インク吸収が起こりきらない接触時間内に、紫外線を照射することで、インクの色材を基材表面に留め、高濃度を得ることが出来、また、十分な硬化性を得ることが出来る。

## 【0020】

このためには、基材のインク吸収速度が速ければ、インク着弾後早いタイミングで紫外線を照射する。タイミングは液体転移量が  $20 \text{ ml/mm}^2$  未満となる接触時間内とする。より好ましくは、 $10 \text{ ml/mm}^2$  未満となる接触時間内である。

## 【0021】

又、液体転移量が  $5 \text{ ml/mm}^2$  以上となるタイミングで紫外線を照射することが好ましい。液体転移量が  $5 \text{ ml/mm}^2$  未満となるタイミングで紫外線を照射すると、十分なドット径が得られなかったり、乾燥性が劣るなどの問題が生じることがある。プリストウ法による測定で、粗さ指数  $K_r (\text{ml/mm}^2)$  が  $5 \text{ ml/mm}^2$  以上の基材であれば、着弾直後に紫外線を照射してもよい。

## 【0022】

さらに〔2〕に規定する如く、ブリストウ法による基材とインクの接触時間が2秒のときの液体転移量が $20\text{ ml/mm}^2$ 以上であれば、紫外線照射、インク硬化後も残留する水性媒体を基材が吸収できるため、乾燥負荷が大幅に軽減され好ましい。より好ましくは $25\text{ ml/mm}^2$ 以上がよい。

#### 【0023】

尚、ブリストウ法による液体転移量の測定は、JAPAN TAPPI UM 405に従ってブリストウ試験機(Bristow Tester)により測定することができる。

#### 【0024】

即ち、〔1〕、〔2〕より、基材としてはインク吸収性は大きい、インク吸収速度の小さい基材が適していることになる。

#### 【0025】

更に又、〔3〕に規定する如く、基材が吸収した水性媒体を、乾燥により除去することで、形成画像の強度向上を行うことができる。

#### 【0026】

##### 【発明の実施の形態】

##### 〔紫外線硬化性インク〕

本発明に用いる水性媒体中に少なくとも色材、紫外線重合性物質、光重合開始剤を含有する紫外線硬化性インクは、特開2000-117960号公報に記載されているインク材料の構成をそのまま採用することができる。

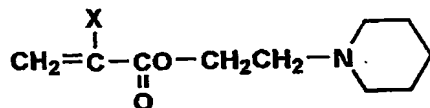
#### 【0027】

代表的なインクの構成は、色材としてピグメントイエロー74、ピグメントレッド122、ピグメントブルー15:3、ピグメントブラック7などの顔料を水中に分散し、これに水溶性の紫外線重合性物質として、下記「化1」に示す低粘度、高反応性で水溶性の化合物、

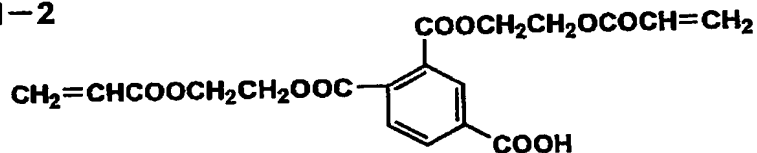
#### 【0028】

## 【化1】

## UVM-1



## UVM-2



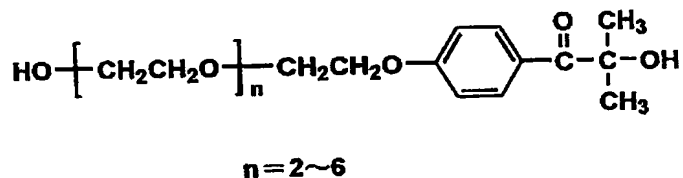
## 【0029】

また、水溶性光重合開始剤として、下記「化2」に示す化合物を組み合わせた構成である。

## 【0030】

## 【化2】

## WB-1



## 【0031】

また、本発明においては、基材に対するブリストウ吸収速度が、紫外線照射の適正なタイミングへ大きく影響を与える。インクに各種の界面活性剤、水溶性溶媒を適宜添加すれば、基材へのインクの吸収性を制御することが可能である。

## 【0032】

## 〔基材〕

本発明はインク着弾から、20ml/mm<sup>2</sup>未満のインクを吸収する接触時間内に、紫外線を照射するが、最終的にはブリストウ法による基材とインクの接触



時間が2秒のときの液体転移量が $20\text{ ml/mm}^2$ 以上であるのが好ましい。液体転移量が $20\text{ ml/mm}^2$ より小さいと、乾燥負荷が大きくなり、半硬化インクが搬送部材を汚染するなどの問題が生じる可能性がある。

#### 【0033】

着弾から紫外線照射までの時間は、液体転移量が $5\sim 20\text{ ml/mm}^2$ 未満となる接触時間内であるが、更にインク同士の滲みを考慮すると、通常、 $0.01\sim 5$ 秒、更に好ましくは $0.01\sim 2$ 秒である。即ち、インク吸収の絶対量は大きいインク吸収速度は遅いものが好ましい。

#### 【0034】

具体的には、水性媒体の吸収性が高いセルロースを主体とした紙類を用い、これをサイズ化するなどして、水浸透性を低下させたものが好ましい。印刷用のアート紙、コート紙、マット紙、上質紙、微塗工紙、コピー用紙、水性樹脂や微粒子にて表面処理された基材を適宜使用することができる。

#### 【0035】

インクと基材の吸収速度および吸収量は、インクの表面張力および基材の表面濡れ性、耐水性、多孔性を制御することで調整する。

#### 【0036】

##### 〔紫外線照射〕

本発明に係わるプリントシステムにおいては、インクジェット機構に紫外線照射装置が必要である。

#### 【0037】

紫外線照射装置の、代表的なものとしては、紫外線照射はプリントステーションを出た記録紙に上部あるいは下部、あるいは、上下両方から照射される。透明な基材の場合には、このようなことは比較的容易に行うことができる。

#### 【0038】

照射のタイミングは、液体転移量 $20\text{ ml/mm}^2$ 未満となる接触時間内に行う。これより長い時間経過した後に照射すると、インクが基材に浸透してしまい、濃度低下、硬化不良が生じる。

#### 【0039】

紫外線照射ランプは、水銀の蒸気圧が、点灯中で1～10Paであるような、いわゆる低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、蛍光体が塗布された水銀灯などが好ましい。これらの水銀ランプの紫外線領域の発光スペクトルは、184～450nmの範囲であり、黒色あるいは、着色されたインク中の重合性の物質を効率的に反応させるに適している。また、電源をプリンタに搭載する上でも小型の電源を使用できるので、その意味でも適している。水銀ランプには、メタルハイドランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、クセノンフラッシュランプ、ディープUVランプなどがある。その他、UVレーザー、UV発光タイプのLEDなどが実用化されており、発光波長領域としては上記範囲を含むので、電源サイズ、入力強度、ランプ形状などが許されれば基本的には適用可能である。光源は用いる触媒の感度にも合わせて選択する。

#### 【0040】

インクを紫外線で固着させることによって、良好な定着、擦過性、耐水性などが得られる。それとともに用紙自体のカールなどの変形が抑制され、取り扱い、保存にとっても好ましい。

#### 【0041】

必要な紫外線強度は、2～1000mW/cm<sup>2</sup>程度が重合速度のてんから望ましい。積算照射量が不足していると固着したインクの記録紙への付着力が十分に出ない。また、カラー記録では、耐水性が十分に出ない等、印刷インク画像の堅牢性において不足が生じることとなる。

#### 【0042】

##### 〔乾燥機構〕

本発明の印刷法は基本的に以下の工程を有することが好ましい。

(1) 基材にインクジェットプリンタで印刷する工程 (2) 基材に紫外線を照射しインク中の重合性物質を重合する工程 (3) 基材中の溶媒成分を除去する工程  
ここで工程(3)は、(2)の前であっても後であってもよい。

#### 【0043】

ただし、先に述べたように、水溶性で比較的揮発性の高い有機溶媒を用いる場合、あるいは水溶性有機溶媒を用いない場合には(3)の工程がなくてもよい。

溶媒成分の除去には、マイクロ波発振装置、遠赤外線ランプ、などの加熱方法を採用することができる。

#### 【0044】

##### 【実施例】

次に本発明の実施態様を実施例という形で示し、本発明の代表的構成と効果の説明を行う。しかし、無論、本発明の実施態様はこれらに限定されるわけではない。

#### 【0045】

##### (1) インクの作製

##### ・イエローインク処方

#### 【0046】

【表1】

成分		組成(質量部)
顔料分散液(濃度 10%)	顔料分	3.0
	水	27.0
水溶性重合性物質「UVM-2」		4.0
水溶性重合性物質「UVM-1」		13.0
水溶性光重合開始剤「WB-1 : n=4」		0.5
水		52.5

#### 【0047】

\*) ピグメントイエロー74分散体；分散剤：水溶性のポリウレタン樹脂

##### ・マゼンタインク処方

#### 【0048】

【表 2】

成分		組成(質量部)
顔料分散液(濃度 10%)	顔料分	3.0
	水	27.0
水溶性重合性物質「UVM-2」		4.0
水溶性重合性物質「UVM-1」		13.0
水溶性光重合開始剤「WB-1 : n=4」		0.5
水		64.7

【0049】

\*) ピグメントレッド 122 分散体; 分散剤: 水溶性のポリウレタン樹脂

・シアンインク処方

【0050】

【表 3】

成分		組成(質量部)
顔料分散液(濃度 20%)	顔料分	3.0
	水	12.0
水溶性重合性物質「UVM-2」		4.0
水溶性重合性物質「UVM-1」		13.0
水溶性光重合開始剤「WB-1 : n=4」		0.5
水		67.5

【0051】

\*) ピグメントブルー 15 : 3 分散体; 分散剤: 水溶解性のポリウレタン樹脂

・ブラックインク処方

【0052】

【表 4】

成分		組成(質量部)
顔料分散液(濃度 15%)	顔料分	3.0
	水	17.0
水溶性重合性物質「UVM-2」		4.0
水溶性重合性物質「UVM-1」		13.0
水溶性光重合開始剤「WB-1: n=4」		0.5
水		62.5

## 【0053】

\*) ピグメントブラック7分散体;分散剤:水溶解性のポリウレタン樹脂

## (2) 基材

以下の基材を用いた。

## 【0054】

・基材1:コート紙

上記インクによるブリストウ法で測定した20ml/mm<sup>2</sup>となる時間は1.

25秒、接触時間2秒における液体転移量は24ml/mm<sup>2</sup>であった。

## 【0055】

・基材2:上質紙

ブリストウ法で測定した20ml/mm<sup>2</sup>となる時間は0.8秒、接触時間2

秒における液体転移量は28ml/mm<sup>2</sup>であった。

## 【0056】

・基材3:親水性処理PETフィルム

表面に、親水性樹脂を塗布したPETフィルムを作製した。ブリストウ法で測定した20ml/mm<sup>2</sup>となる時間は2秒以上、接触時間2秒における液体転移量は15ml/mm<sup>2</sup>であった。

## 【0057】

## (3) インクジェット記録

## 実施例 1

ピエゾタイプのインクジェット記録装置にて、基材にイエロー(Y)、マゼン

タ (M)、シアン (C)、ブラック (K) の一次色、二次色を配した画像パターンを記録し、紫外線照射を行った。

### 【0058】

記録密度は720 dpi (dpiとは、2.54 cm当たりのドット数)、1色当たりのベタ付着最大量は20 ml/cm<sup>2</sup>、各色のインク着弾から紫外線照射までは、最大1秒以内とし、紫外線照射はウシオ製SP5光源 (365 nm)、記録面照度1000 mW/cm<sup>2</sup>にて行った。

### 【0059】

・評価基準

インク濃度

○: ベタ部の濃度が高い

×: 基材にインクが浸透し、不鮮明、かつ濃度が低い

滲み

○: 色間の滲みがなく、グラデーションも滑らか。

### 【0060】

△: 若干にじみ、グラデーションの一部がざらつく

×: 色間の滲みがあり、グラデーションにざらつきが目立つ

臭気

○: モノマー臭が僅かに感じられる程度

×: 未反応モノマーが多くモノマー臭が強い

乾燥性

○: 紫外線照射後、速やかにインクが固化し、表面タックが減少する

×: 紫外線照射後もインク面には表面タックが残る

結果を下記に示す。

### 【0061】

	インク濃度	滲み	臭気	乾燥性
基材1	○	○	○	○
基材2	×	△	×	○
基材3	○	△	○	×

## 実施例 2

実施例 1 と同様に画像パターン記録を行ったが、紫外線照射までの時間を最大 0.5 秒と短縮するよう紫外線照射装置を配置し評価した。

## 【0062】

結果を下記に示す。

	インク濃度	滲み	臭気	乾燥性
基材 1	○	○	○	○
基材 2	○	○	○	○
基材 3	○	△	○	×

## 実施例 3

実施例 1 と同様に画像パターン記録を行ったが、紫外線照射までの時間を最大 1.5 秒とし紫外線照射装置を配置、評価した。

## 【0063】

結果を下記に示す。

	インク濃度	滲み	臭気	乾燥性
基材 1	×	△	×	○
基材 2	×	△	×	○
基材 3	○	×	○	×

## 実施例 4

実施例 1 と同様に画像パターン記録を行ったが、紫外線照射までの時間を最大 1.6 秒となるよう紫外線照射装置を配置し評価を行った。

## 【0064】

結果を下記に示す。

	インク濃度	滲み	臭気	乾燥性
基材 1	×	△	×	○
基材 2	×	△	×	○
基材 3	○	×	○	×

上記評価結果から明らかな如く、実施例 1 における基材 1、実施例 2 における基材 1 及び 2 の様に、基材の液体転移量が  $20 \text{ ml/m}^2$  未満の接触時間内に紫

外線を照射したものは、いずれの特性も良好であることがわかる。

【0065】

実施例 5

実施例 2 で作製した記録物を遠赤外線ヒーターにて乾燥を行った。その結果、基材 1、2 および基材 3 のサンプルは、画像の強度が向上し、指で擦っても傷が付かなかった。しかし、基材 3 は、接触時間 2 秒における液体転移量が  $15 \text{ ml/mm}^2$  とやや少ないため、より長時間乾燥させないと、画像の強度は向上しなかった。

【0066】

【発明の効果】

本発明により、水性媒体からなる UV 硬化インクと、水性媒体吸収性の基材を用いているにかかわらず、画像滲みや硬化不良、乾燥負荷が改善されたインクジェット記録方法を提供することが出来る。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水性媒体からなるUV硬化インクと、水性媒体吸収性の基材を用いているにかかわらず、画像滲みや硬化不良、乾燥負荷が改善されたインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】 水性媒体中に少なくとも色材、紫外線重合性物質、光重合開始剤を含有する紫外線硬化性インクを用いて、基材にインクジェットにて記録する記録方法において、該インクが該基材に着弾してから、該基材に対する該インクのプリストウ法による液体転移量が $20\text{ ml/mm}^2$ 未満となる接触時間内に紫外線を照射することを特徴とするインクジェット記録方法。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 6 8 0 2 9
受付番号	5 0 2 0 1 9 2 5 5 5 0
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 4 年 1 2 月 2 0 日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

【提出日】	平成14年12月19日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 6 8 0 2 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 1 2 7 0 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 4 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号  
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号  
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**